

*See English equivalent EPO 522 585*

## PRODUCTION OF POROUS SILICONE

**Publication number:** JP6287348

**Publication date:** 1994-10-11

**Inventor:** URAGAMI TADASHI; TANAKA YOSHIKI; OZAKI MASARU; NAKAMURA TATSUYA

**Applicant:** LIGNYTE CO LTD; DOW CORNING TORAY SILICONE

**Classification:**

- **International:** **C08J9/28; B01D67/00; B01D71/70; C08J9/26; F26B5/06; B01D67/00; B01D71/00; C08J9/00; F26B5/04; (IPC1-7): C08J9/28; F26B5/06; C08L83/04**

- **European:** B01D67/00H10D; B01D71/70; C08J9/26

**Application number:** JP19910171190 19910711

**Priority number(s):** JP19910171190 19910711

**Also published as:**



EP0522585 (A1)

BR9202563 (A)

EP0522585 (B1)

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6287348

**PURPOSE:** To obtain a porous open-cell silicone by freezing a water-base organopolysiloxane emulsion and subliming water in the frozen emulsion without melting it. **CONSTITUTION:** A porous open-cell silicone is obtained by freezing a water-base organopolysiloxane emulsion which forms an elastomer when water is eliminated and subliming water in the frozen emulsion to dry the emulsion without melting it. The emulsion comprises a linear organopolysiloxane having at least two silanol groups per molecule, a crosslinker therefor selected from the group consisting of a colloidal silica, an alkali metal silicate, a hydrolyzable silane, and a condensate of a partial hydrolyzate of a hydrolyzable silane, a cure catalyst, an emulsifier, and water.

**FIG. 2**



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-287348

(43) 公開日 平成6年(1994)10月11日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	C F H	7310-4F		
F 2 6 B 5/06		9140-3L		
// C 0 8 L 83:04		8319-4J		

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-171190

(22) 出願日 平成3年(1991)7月11日

(71) 出願人 000115658

リグナイト株式会社

大阪府大阪市西淀川区千舟1丁目4番62号

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72) 発明者 浦上 忠

大阪府箕面市栗生間谷東6丁目27-9

(72) 発明者 田中 喜昭

大阪府高石市千代田4丁目5番8号

(74) 代理人 弁理士 石田 長七 (外2名)

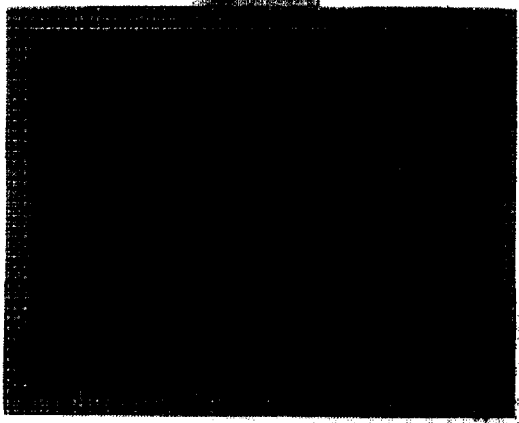
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン多孔質体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 水分の除去によってエラストマーを形成する水性のオルガノポリシロキサンエマルジョンを冷凍して凍結する。次にこれを解凍することなく水を昇華させて乾燥することによってシリコーン多孔質体を得る。

【効果】 連続気泡で構成されるシリコーン多孔質体を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水分の除去によってエラストマーを形成する水性のオルガノポリシロキサンエマルジョンを冷凍して凍結し、これを解凍することなく水を昇華させて乾燥することを特徴とするシリコーン多孔質体の製造方法。

【請求項2】 水性のオルガノポリシロキサンエマルジョンが、(イ) 1分子中にシラノール基を少なくとも2個有する実質的に直鎖状のオルガノポリシロキサン、

(ロ) コロイド状シリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、加水分解可能なシラン及び加水分解可能なシランの部分加水分解縮合物から選ばれる上記オルガノポリシロキサンの架橋剤、(ハ) 硬化触媒、(ニ) 乳化剤、及び(ホ) 水からなる組成物であることを特徴とする請求項1に記載のシリコーン多孔質体の製造方法。

【請求項3】 オルガノポリシロキサンエマルジョンを凍結しない温度で予備冷却した後に冷凍することを特徴とする請求項1または2に記載のシリコーン多孔質体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、混合溶液を分離するための選択透過膜などに用いられるシリコーン多孔質体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 シリコーンの多孔質体を製造する方法が特公昭62-49897号公報において提供されている。このものは、水性のシリコーンエマルジョン（オルガノポリシロキサンエマルジョン）を凍結し、この固形凍結物品を解凍して湿潤状態のエラストマー性スポンジ様物品を生成させ、そして水を除去するように乾燥をおこなうことによって、シリコーン多孔質体を得るようにしたものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の特公昭62-49897号公報に開示される発明は、凍結、解凍、乾燥という作業だけで多孔質体を得ることができるために、発泡剤等を使用する従来よりもはるかに簡単な方法であるという点で優れている。しかし、このようにして得られたシリコーン多孔質体は独立気泡で構成されており、連続気泡の多孔質体を得ることはできない。従って特公昭62-49897号公報の方法で得られたシリコーン多孔質体は、独立気泡であることが必要なガスケット材などの用途において有用であるが、混合溶液を分離するための選択透過膜など連続気泡であることが要求される用途においては使用することができないものであった。

【0004】 本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、連続気泡で構成されるシリコーン多孔質体を得ることができる製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るシリコーン多孔質体の製造方法は、水分の除去によってエラストマーを形成する水性のオルガノポリシロキサンエマルジョンを冷凍して凍結し、これを解凍することなく水を昇華させて乾燥することを特徴とする。また本発明において水性のオルガノポリシロキサンエマルジョンとしては、

(イ) 1分子中にシラノール基を少なくとも2個有する実質的に直鎖状のオルガノポリシロキサン、(ロ) コロイド状シリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、加水分解可能なシラン及び加水分解可能なシランの部分加水分解縮合物から選ばれる上記オルガノポリシロキサンの架橋剤、

(ハ) 硬化触媒、(ニ) 乳化剤、及び(ホ) 水からなる組成物が使用される。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、水分の除去によってエラストマーを形成する水性のオルガノポリシロキサンエマルジョン（シリコーンエマルジョン）としては、既述の特公昭62-49897号公報に開示されているものや、その他従来公知のものが使用可能である。例えば、特開昭56-16553号等に開示されるシラノール基含有ジオルガノポリシロキサンエマルジョン、コロイダルシリカ及び有機触媒からなるもの、特開昭56-36546号公報等に開示されるビニル基含有ジオルガノポリシロキサンエマルジョン、オルガノハイドロジエンポリシロキサンエマルジョン及び白金触媒からなるもの、特公昭56-38609号公報等に開示される環状ジオルガノシロキサンと有機官能性アルコキシシランを乳化重合したもの、特公昭59-36677号公報等に開示されるシラノール基含有ジオルガノポリシロキサンエマルジョン、加水分解可能なシラン及び硬化触媒からなるものなどを使用することができる。

【0007】 しかし本発明では、これの中でも、次の構成成分からなるものが室温で水分の除去と共に速やかに硬化してエラストマーを形成するために、好ましい。すなわち、(イ) 1分子中にシラノール基を少なくとも2個有する実質的に直鎖状のオルガノポリシロキサン、(ロ) コロイド状シリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、加水分解可能なシラン及び加水分解可能なシランの部分加水分解縮合物から選ばれる架橋剤、(ハ) 硬化触媒、(ニ) 乳化剤、及び(ホ) 水からなる組成物のオルガノポリシロキサン水性エマルジョンである。

【0008】 ここで、(イ) のオルガノポリシロキサンは、(ロ) の架橋剤により架橋してゴム状弾性体となるものであり、1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するポリマーである。このシラノール基の位置には特に制限はないが、両末端に存在することが好ましい。他のケイ素原子に結合する有機基は、非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、これにはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基や、ビニル

3

基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、スチリル基、トリル基などのアルカリル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などのシクロアルキル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部もしくは全部がフッ素、塩素、臭素などのハロゲンで置換された基、例えば、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基などが挙げられる。この一価炭化水素基は、上記の中でもメチル基、ビニル基、フェニル基、特にメチル基が一般的であるが、すべて同一である必要はなく異種の一価炭化水素基の組み合わせであってもよい。またオルガノポリシロキサン分子の分子構造は実質的に直鎖状であり、これは直鎖の他にやや分岐した直鎖であってもよいという趣旨である。さらにオルガノポリシロキサンの分子量は特に制限されるものではないが、分子量5000以上が好ましい。合理的な抗張力と伸びは分子量30000以上で得られ、最も好ましい抗張力と伸びは分子量50000以上で得られる。ただし、エマルジョンへの乳化の可能性の点から、分子量は100000以下が好ましい。

【0009】このようなオルガノポリシロキサンの具体例としては、分子両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルシロキサンとメチルフェニルシロキサンの共重合体、メチルビニルポリシロキサンあるいは、ジメチルシロキサンとメチルビニルシロキサンの共重合体等を挙げることができる。このようなオルガノポリシロキサンは、例えば環状ジオルガノポリシロキサンを開環重合させる方法、アルコキシ基、アシロキシ基等の加水分解可能な基を有する直鎖状ないし分岐状オルガノポリシロキサンを加水分解縮合する方法、ジオルガノジハロゲンシランの一種もしくは二種以上を加水分解する方法等により合成することができる。

【0010】(ロ)の架橋剤は、(イ)のオルガノポリシロキサンの架橋成分となるものであり、この架橋剤としてはコロイド状シリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、加水分解可能なシラン及び加水分解可能なシランの部分加水分解縮合物を用いることができるが、コロイド状シリカとしては、煙霧状コロイドシリカ、沈澱コロイドシリカ、ナトリウムあるいはアンモニウムもしくはアルミニウムイオンで安定化した粒径0.0001~0.1 $\mu$ mのコロイドシリカを挙げることができる。コロイド状シリカの使用量は、(イ)のオルガノポリシロキサン100重量部に対して1~150重量部が好ましく、1~70重量部がより好ましい。またアルカリ金属ケイ酸塩としては水溶性のものが好ましく、予め水溶液にして使用するのが好ましい。このようなアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム及びケイ酸ルビジウム等を挙げることができる。アルカリ金属ケイ酸塩の使用量は、(イ)のオルガノポリ

4

シロキサン100重量部に対して0.3~30重量部が好ましく、0.3~20重量部がより好ましい。さらに、加水分解可能なシラン及び加水分解可能なシランの部分加水分解縮合物は、1分子中にケイ素原子に結合する加水分解可能な基を少なくとも3個有することが必要とされる。これは3個未満の場合はエラストマーを得ることができないからである。加水分解可能な基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセトキシ基などのアシロキシ基、アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基などの置換もしくは非置換のアセトアミド基、プロベノキシ基などのアルケニルオキシ基、N, N-ジエチルアミノ基などの置換アミノ基、メチルエチルケトキシム基などのケトキシム基が挙げられる。具体例としては、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ノルマルプロピルオルソシリケート、エチルポリシリケート、プロピルポリシリケート、メチルトリ(プロパノキシ)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン等を挙げることができる。使用にあたってはこれらを2種もしくはそれ以上を混合して使用することもできる。使用量は(イ)のオルガノポリシロキサン100重量部に対して1~150重量部が好ましい。

【0011】(ハ)の硬化触媒は、(イ)のオルガノポリシロキサンと(ロ)の架橋剤の縮合反応を促進するものであり、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫、スタノオクテン酸第二鉄、オクテン酸鉛、ラウリン酸鉛、オクテン酸亜鉛などの有機酸金属塩、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブチルチタンビス(エチルアセトアセテート)などのチタン酸エステル、n-ヘキシルアミン、グアニジンなどのアミン化合物またはこれらの塩酸類等を挙げることができる。尚、これらの硬化触媒は予め通常の方法により乳化剤と水を使用してエマルジョンにしておくことが好ましい。この硬化触媒の使用量は、(イ)のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.01~1.5重量部が好ましく、0.05~1重量部がより好ましい。

【0012】(ニ)の乳化剤は、主として(イ)のオルガノポリシロキサンを乳化させるためのものであり、アニオン系乳化剤、非イオン系乳化剤及びカチオン系乳化剤がある。アニオン系乳化剤としては、例えば高級脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルホスホン類、ポリエチレングリコール硫酸エステル塩類を挙げることができる。また非イオン系乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンポ

リオキシプロピレン類、脂肪酸モノグリセライド類を挙げることができる。さらにカチオン系乳化剤としては、例えば脂肪酸アミン塩類、第4級アンモニウム塩類、アルキルピリジニウム塩類を挙げることができる。これらの乳化剤を1種又は2種以上使用することができるものである。この乳化剤の使用量は、(イ)のオルガノポリシロキサン100重量部に対して通常2〜30重量部が好ましい。

【0013】(ホ)の水は、(イ)のオルガノポリシロキサンと、(ロ)の架橋剤と、(ハ)の硬化触媒を(二)の乳化剤の作用で乳化させて水性エマルジョンを調製するのに十分な量であればよく、使用量は特に限定されない。本発明において使用する、水分の除去によってエラストマーを形成するオルガノポリシロキサンエマルジョンは、例えば次のようにして製造することができる。まず上記(イ)のオルガノポリシロキサン、(ロ)の架橋剤、(ハ)の硬化触媒、(二)の乳化剤及び(ホ)の水から水性エマルジョンを調製する。これには従来から知られている種々の方法をとることができる。例えば、両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサンを乳化剤を用いてホモミキサーやホモジナイザー、コロイドミル等の乳化機で水中に乳化させた後、コロイド状シリカ等の硬化触媒を添加して混合することによって水性エマルジョンを得る方法や、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状ジオルガノシロキサンを乳化剤により水に乳化させ、開環重合触媒を添加して加熱下で重合させることによって両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルポリシロキサンのエマルジョンを調製し、これにコロイド状シリカ等の架橋剤や硬化触媒を添加して混合することによって水性エマルジョンを得る方法などがある。

【0014】こうしたオルガノポリシロキサンエマルジョンにおいて保存安定性に優れたものは、例えば、(イ)のオルガノポリシロキサンとしてシラノール基含有オルガノポリシロキサン100重量部、(ロ)の架橋剤としてコロイド状シリカ1〜150重量部あるいはアルカリ金属ケイ酸塩0.3〜30重量部または加水分解可能なシランもしくはその部分加水分解縮合物1〜150重量部、(ハ)の硬化触媒0.01〜1.5重量部、(二)の乳化剤2〜30重量部、及び(ホ)の水からなるベースエマルジョンを調製し、このベースエマルジョンのpHを9〜12に調節することによって得られる。pHの調節剤としては、例えばジメチルアミン、エチレンジアミン等のアミン類、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を用いることができる。好ましい調節剤は有機アミンである。有機アミンの例には上記の他にモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールがある。そしてこのようにpHを調節した後、一定温度で一定期間熟成する。熟成温度はエ

マルジョンが破壊されない温度、すなわち10〜95℃が好ましく、特に15〜50℃がより好ましい。熟成期間は熟成温度に応じて設定されるものであり、例えば25℃の温度条件では1週間以上、40℃の温度条件では4日以上が好ましい。このようにして得られたジメチルポリシロキサンエマルジョンは、室温において保存安定性に優れ、水分の除去により室温で容易に硬化してエラストマー状になるものである。

【0015】室温における保存安定性が不要でないときは、上記のベースエマルジョンのpHは9未満であってもよい。また本発明で使用するジメチルポリシロキサンエマルジョンには上記以外の成分、例えば増粘剤、充填剤、顔料、染料、耐熱剤、防腐剤、アンモニア水等の浸透剤等を適宜添加配合してもよい。上記(ロ)の架橋剤としてコロイド状シリカを用いない場合には、ジメチルポリシロキサンエマルジョンの粘稠性が乏しくて厚肉のエラストマーを得にくいので、充填剤として微粉末の石英、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、二酸化亜鉛、二酸化チタン、カーボンブラック等を添加配合するのが好ましい。これら充填剤がコロイド状であると、水分の除去によって生成するエラストマーの抗張力と伸びが大きくなるので好ましい。また増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸などを用いることができる。

【0016】しかし、上記のように得られるオルガノポリシロキサンエマルジョンを用いて連続気泡を有するシリコーン多孔質体を製造するにあたっては、まずオルガノポリシロキサンエマルジョンの液中に存在する気泡を除去する。この脱泡は真空脱泡法などによっておこなうことができるものであり、脱泡工程を省略すると得られたシリコーン多孔質体中に気泡が残って均質な多孔質体を得ることができなくなるおそれがあり、特にシリコーン多孔質体を膜として作成する場合には気泡によって膜に大きな孔があいてしまうことになって、この膜を混合溶液を分離するための選択透過膜などに用いる場合には分離性能が低下することになる。そしてオルガノポリシロキサンエマルジョンを凍結する。このとき、平板上にオルガノポリシロキサンエマルジョンを均一な厚みで薄く広げたり、容器の底に均一な厚みで薄く広げるように流し混んだりすることによって、多孔質膜を製造することができる。

【0017】また凍結は冷凍庫にオルガノポリシロキサンエマルジョンを入れることによっておこなうことができるが、凍結に先立って予備冷却をおこなうのが好ましい。予備冷却はオルガノポリシロキサンエマルジョンを凍結しないぎりぎりの温度まで冷却して一定時間保持することによっておこなうものであり、この冷却温度はオルガノポリシロキサンエマルジョンの凝固温度より2〜3℃高い温度に設定するのが好ましい。また冷却の保持

7

時間は、1時間～5時間程度が好ましい。例えばオルガノポリシロキサンエマルジョンの凝固温度が $-10^{\circ}\text{C}$ の場合には、 $-7^{\circ}\text{C}$ ～ $-8^{\circ}\text{C}$ に保持された低温庫にオルガノポリシロキサンエマルジョンを入れて3時間程度冷却するようにするものである。このような予備冷却の工程を省略してオルガノポリシロキサンエマルジョンをいきなり冷凍すると、オルガノポリシロキサンエマルジョンの液中の水と固形分とが層分離を起こし、均質なシリコーン多孔質体を得ることが難しくなる場合が多く、また水の結晶すなわち氷の大きさが大きくなるために緻密で微細な孔を有する多孔質体を得ることが難しくなる。

【0018】このように予備冷却した後に、オルガノポリシロキサンエマルジョンを冷凍庫等に入れて低温で冷凍する。冷凍温度はできるだけ低い温度が好ましいが、オルガノポリシロキサンエマルジョンの凝固温度より $5^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度、好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度に設定するのがよい。このようにオルガノポリシロキサンエマルジョンを冷凍して水分を凍結させると、オルガノポリシロキサンエマルジョンから水分が除去されることになるために、オルガノポリシロキサンエマルジョン中のオルガノポリシロキサンと架橋剤とが硬化反応して三次元化が進行し、シリコーンエラストマーとなる。

【0019】そしてこのように冷凍した後、解凍させることなくシリコーンエラストマー中の水分を氷の状態のまま昇華させることによって乾燥する。この乾燥は例えばシリコーンエラストマーを真空凍結乾燥機の真空チャンパーに入れて、発生する水分をコールドトラップしながら真空乾燥することによっておこなうことができる。この場合、チャンパー内の圧力が $1\text{ Torr}$ 以下になる真空条件下で真空乾燥をおこなうのが好ましく、乾燥時間は少なくとも4時間以上に設定するのが好ましい。このようにシリコーンエラストマー中の水分を氷の状態のまま昇華させることによって乾燥すると、昇華によって除去された氷の跡の部分が残る部分として残り、シリコーンエラストマーは連続した気泡を多数有する多孔質体となる。このとき凍結した後に解凍してから乾燥をおこなうと、気泡は独立したものとなり、独立気泡の多孔質体となる。従って、乾燥は凍結したシリコーンエラストマーが解凍しないように速やかにおこなう必要がある。乾燥に際して加熱は特に必要ではない。特に乾燥の初期段階の加熱は解凍を引き起こす可能性があるために避けるのが好ましい。乾燥の後期の段階では乾燥速度を速めたり乾燥を完全におこなったりする上で加熱は有用である。

【0020】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例1

(イ)のオルガノポリシロキサンを含むエマルジョンとして、シロキサン単位の繰返し数が30の両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部に、

8

ラウリル硫酸ナトリウム2重量部、水70重量部を混合し、 $150\text{ kg/cm}^2$ の圧力でホモジナイザーを2回通過させ、これに重合開始剤としてドデシルベンゼンスルホン酸1重量部を添加し、室温で16時間乳化重合をおこなった後、水酸化ナトリウム溶液でpHを7に調節して分子量約20万の両端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサンを含むエマルジョンAを調製した。

【0021】(ハ)の硬化触媒を含むエマルジョンとして、ジオクチル錫ジラウレート40重量部にラウリル硫酸ソーダ10重量部、水40重量部を混合し、ホモジナイザーを通してエマルジョンBを調製した。上記エマルジョンA100重量部と、エマルジョンB1.5重量部と、(ロ)の架橋剤としてのコロイダル状シリカの水分散液(固形分30重量%)25重量部とを混合し、ジエチルアミンを添加してpH11に調節すると共にこれを $25^{\circ}\text{C}$ の室内で2週間熟成してジメチルポリシロキサンエマルジョンを得た。

【0022】このジメチルポリシロキサンエマルジョンを先ず $50\text{ Torr}$ の減圧下20分間放置して脱泡した後、直径95mmφ、深さ15mmのテフロン製ベトリ皿に厚み2mmになるように流し込み、ベトリ皿の上面の開口をアルミニウム箔で密閉し、この試料を $-6^{\circ}\text{C}$ の温度で3時間、予備冷却した。次にこの試料を $-25^{\circ}\text{C}$ の冷凍機に入れて15時間冷却することによってジメチルポリシロキサンエマルジョンを凍結させた。この後、試料を冷凍機から取り出してタイテック社製凍結乾燥機「VD-80」の真空チャンパーに入れ、減圧度 $0.05\text{ Torr}$ 、コールドトラップ温度 $-80^{\circ}\text{C}$ の条件で、解凍することなく6時間真空乾燥することによって、厚み2mmのシリコーン多孔質体膜を得た。このシリコーン多孔質体膜は平均径が $70\text{ }\mu\text{m}$ の多数の気泡が平均径 $3\text{ }\mu\text{m}$ の孔で連通する連続気泡を有するものであった。このシリコーン多孔質体膜の厚み方向に切断した断面の顕微鏡写真を図1及び図2に示す。

#### 【0023】実施例2

実施例1で調製したエマルジョンA100重量部と、エマルジョンB1.5重量部と、(ロ)の架橋剤としてのコロイダル状シリカの水分散液(固形分30重量%)25重量部とを混合してジメチルポリシロキサンエマルジョンを得た。このジメチルポリシロキサンエマルジョンのpHは5.5であった。このジメチルポリシロキサンエマルジョンを熟成することなく用い、あとは実施例1と同様にして凍結・乾燥することによって、厚み2mmのシリコーン多孔質体膜を得た。このシリコーン多孔質体膜は平均径が $30\text{ }\mu\text{m}$ の多数の気泡が平均径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の孔で連通する連続気泡を有するものであった。

#### 【0024】実施例3

実施例1で調製したエマルジョンA100重量部と、エマルジョンB1.5重量部と、(ロ)の架橋剤としてのケイ酸ソーダ3重量部とを混合し、ジエチルアミンを添

9

加してpH10に調節すると共にこれを25℃の室内で4週間熟成してジメチルポリシロキサンエマルジョンを得た。このジメチルポリシロキサンエマルジョンを用い、あとは実施例1と同様にして凍結・乾燥することによって、厚み2mmのシリコーン多孔質体膜を得た。このシリコーン多孔質体膜は平均径が40 $\mu$ mの多数の気泡が平均径1.5 $\mu$ mの孔で連通する連続気泡を有するものであった。

#### 【0025】実施例4

実施例1で調製したエマルジョン100重量部と、  
(ロ)の架橋剤としてのビニルトリメトキシシラン1重量部と、(ハ)の硬化触媒としてのジオクチル錫ジラウレート0.1重量部とを加えて均一になるまで混合してジメチルポリシロキサンエマルジョンを得た。このジメチルポリシロキサンエマルジョンを用い、あとは実施例1と同様にして凍結・乾燥することによって、厚み2mmのシリコーン多孔質体膜を得た。このシリコーン多孔質体膜は平均径が20 $\mu$ mの多数の気泡が平均径1 $\mu$ mの孔で連通する連続気泡を有するものであった。

#### 【0026】比較例1

実施例1で得たジメチルポリシロキサンエマルジョンを用い、実施例1と同様にして脱泡すると共にベトリ皿に厚み2mmになるように流し込み、この試料を-20℃の冷凍機に入れて16時間冷却することによってジメチルポリシロキサンエマルジョンを凍結させた。この後、試料を冷凍機から取り出して25℃の室内に6時間放置して解凍することによって、水で飽和された厚み2mmのシリコーン膜を得た。次にこれを70℃のオープン中に20時間投入して乾燥することによって、厚み1.1mmのシリコーン多孔質体膜を得た。このシリコーン多孔質体膜は平均径が70 $\mu$ mの多数の細孔を独立気泡として有するものであり、また表面にはスキン層が形成されるものであった。

#### 【0027】比較例2

10

実施例2で得たジメチルポリシロキサンエマルジョンを用いるようにした他は、比較例1と同様にして厚み1mmのシリコーン多孔質体膜を得た。このシリコーン多孔質体膜は平均径が30 $\mu$ mの多数の細孔を独立気泡として有するものであり、また表面にはスキン層が形成されるものであった。

#### 【0028】比較例3

実施例3で得たジメチルポリシロキサンエマルジョンを用いるようにした他は、比較例1と同様にして厚み1mmのシリコーン多孔質体膜を得た。このシリコーン多孔質体膜は平均径が40 $\mu$ mの多数の細孔を独立気泡として有するものであり、また表面にはスキン層が形成されるものであった。

#### 【0029】比較例4

実施例4で得たジメチルポリシロキサンエマルジョンを用いるようにした他は、比較例1と同様にして厚み1.1mmのシリコーン多孔質体膜を得た。このシリコーン多孔質体膜は平均径が20 $\mu$ mの多数の細孔を独立気泡として有するものであり、また表面にはスキン層が形成されるものであった。

#### 【0030】

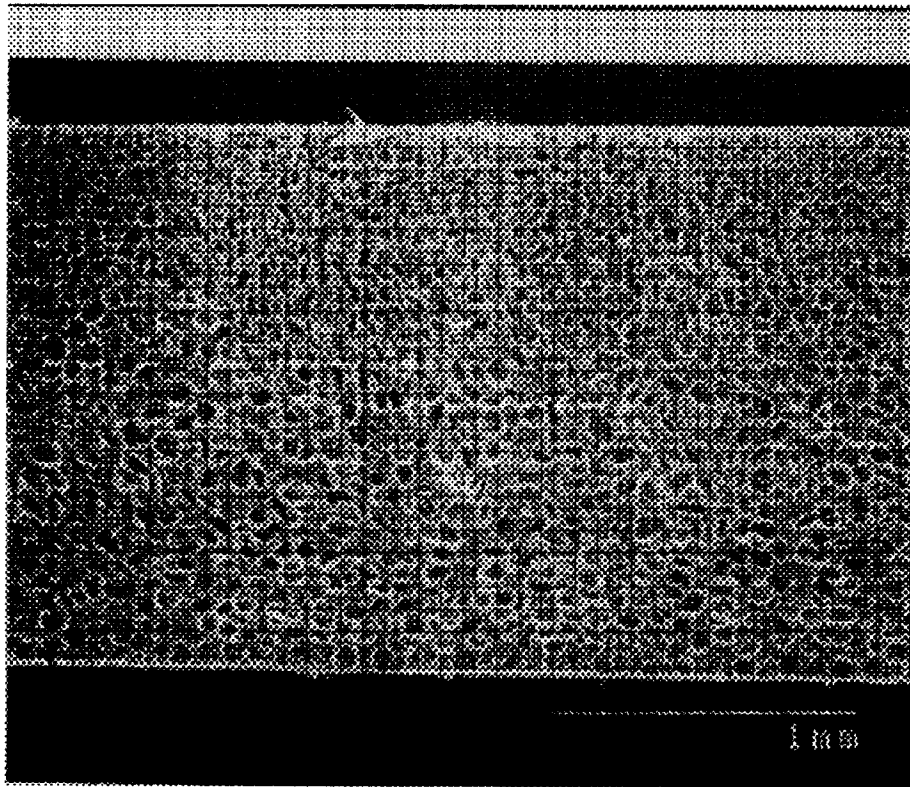
【発明の効果】上記のように本発明は、水分の除去によってエラストマーを形成する水性のオルガノポリシロキサンエマルジョンを冷凍して凍結し、これを解凍することなく水を昇華させて乾燥するようにしたので、このオルガノポリシロキサンエマルジョンを冷凍してエラストマーに硬化させた状態で水を昇華させることによって、連続気泡となった細孔を形成させて連続気泡を有するシリコーン多孔質を得ることができるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たシリコーン多孔質膜の切断面の50倍の電子顕微鏡写真である。

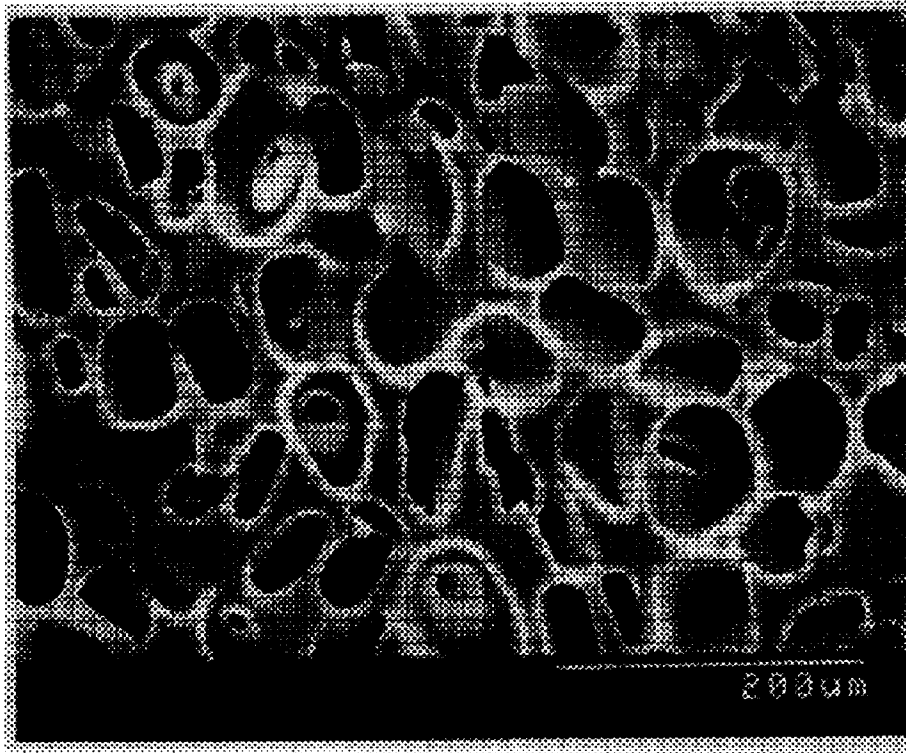
【図2】同上の250倍の電子顕微鏡写真である。

【図1】





【図2】



---

【手続補正書】

【提出日】平成3年7月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

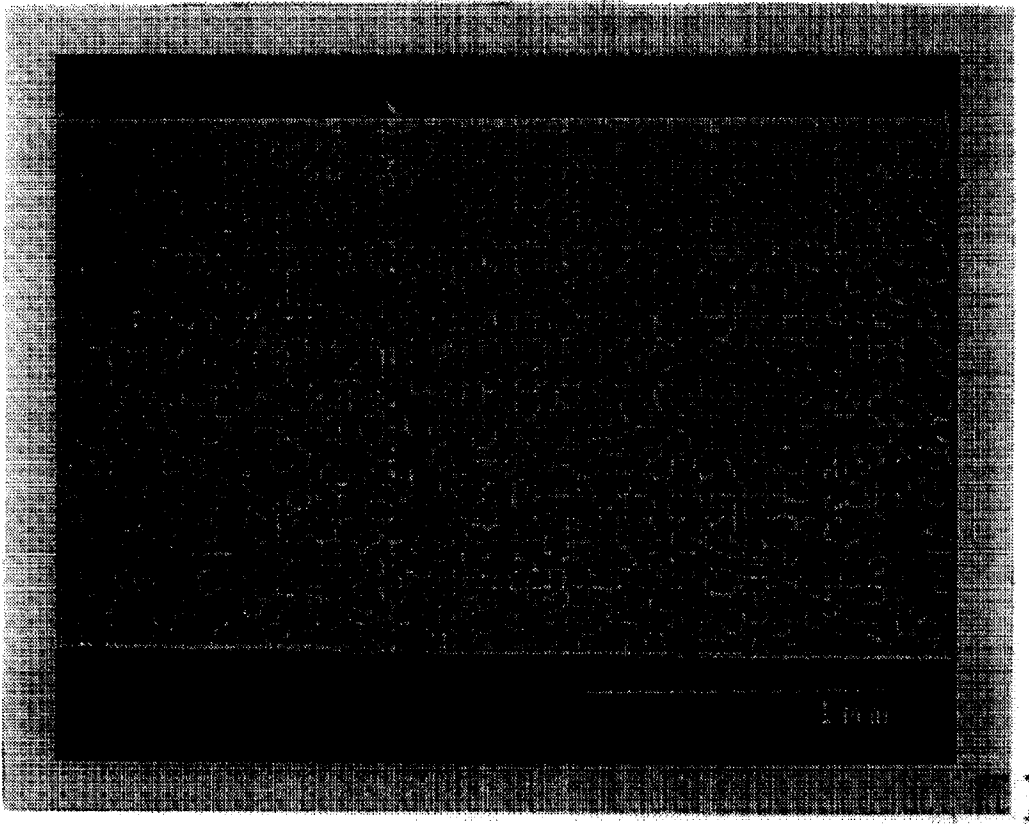
【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年10月21日

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たシリコン多孔質の薄膜の切断面の50倍の電子顕微鏡写真である。

【図2】同上の薄膜の250倍の電子顕微鏡写真である。

フロントページの続き

(72)発明者 尾崎 勝

千葉県市原市桜台3丁目26-10

(72)発明者 中村 達哉

兵庫県西宮市北名次町11-10-302